

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

## Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 25 APR 2003

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 03 april 2002 onder nummer 1020296,

ten name van:

**DSM N.V.**

te Heerlen, Nederland

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het verwijderen van arsineverbindingen uit een gasvormige koolwaterstofstroom",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

Rijswijk, 11 april 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

20296

B. v.d. I.E.

- 3 APR. 2002

UITTREKSEL

- Werkwijze voor het verwijderen van arsine ( $\text{AsH}_3$ ) uit een koolwaterstofstroom door de koolwaterstofstroom in contact te brengen met een
- 5 adsorbens, waarbij het adsorbens elementaire zwavel en een dragermateriaal bevat en dat de koolwaterstofstroom een atmosferisch kookpunt heeft lager dan  $0^\circ\text{C}$ .

Naast arsine kan ook kwik uit de koolwaterstofstroom worden verwijderd.

WERKWIJZE VOOR HET VERWIJDEREN VAN ARSINEVERBINDINGEN UIT EEN  
GASVORMIGE KOOLWATERSTOFSTROOM

5

De uitvinding betreft een werkwijze voor het verwijderen van arsine ( $\text{AsH}_3$ ) uit een gasvormige koolwaterstofstroom.

Verwijdering van arsine uit een dergelijke koolwaterstofstroom is noodzakelijk, omdat arsine werkt als een gifstof voor katalysatoren die worden toegepast om een dergelijke koolwaterstofstroom te bewerken, bijvoorbeeld te hydrogeneren.

Een dergelijke werkwijze staat beschreven in EP-0488235-A1.

In deze octrooipublicatie wordt een werkwijze beschreven voor de verwijdering van arsine ( $\text{AsH}_3$ ) in combinatie met  $\text{H}_2\text{S}$  uit een fluïdum door het fluïdum in contact te brengen met een adsorbens dat een gedragen  $\text{CuO-ZnO}$  materiaal bevat, of een adsorbens omvattende  $\text{PbO/Al}_2\text{O}_3$ .

De verwijdering van trialkylarsines uit het fluïdum wordt in tweede stap uitgevoerd door het fluïdum in contact te brengen met een vast adsorbens dat een organische drager en elementaire zwavel bevat. De werkwijze voorziet in de verwijdering van trialkylarsines uit zowel vloeibare als gasvormige stromen.

Verrassenderwijze is nu gevonden dat een adsorptiekolom die elementaire zwavel en een dragermateriaal bevat, toegepast kan worden voor de verwijdering van arsine ( $\text{AsH}_3$ ) uit een koolwaterstofstroom die een atmosferisch kookpunt heeft lager dan  $0^\circ\text{C}$ .

Een dergelijke koolwaterstofstroom bevat geen alkylarsines, zoals mono-, di- en trialkylarsines, omdat dergelijke verbindingen een atmosferisch kookpunt hebben dat hoger is dan  $0^\circ\text{C}$ .

Een koolwaterstofstroom met een atmosferisch kookpunt lager dan  $0^\circ\text{C}$  is bij normale procescondities gasvorming. Afhankelijk van de toegepaste temperatuur en druk kan een dergelijke koolwaterstofstroom echter ook vloeibaar zijn. Een dergelijke koolwaterstofstroom kan verbindingen bevatten, zoals bijvoorbeeld propaan, propeen, ethaan, etheen, methaan en acetyleen.

Bij voorkeur bevat de koolwaterstofstroom in hoofdzaak propeen of etheen.

De adsorptiekolom bevat elementaire zwavel en een dragermateriaal. Het dragermateriaal kan worden gekozen uit de hiervoor gebruikelijke vaste dragermaterialen, zoals bijvoorbeeld silica, alumina, silica/alumina, titania, zeolieten,

actieve kool en magnesia en mengsels hiervan.

Bij voorkeur wordt actieve kool toegepast als dragermateriaal. Dit omdat actieve kool een groter oppervlak per volume-eenheid bezit dan de andere genoemde dragermaterialen en omdat actieve kool geen zure of basische sites bevat.

- 5 Deze zure of basische sites kunnen polymerisatie van verbindingen in de koolwaterstofstroom initiëren, hetgeen ongewenst is.

- 10 De elementaire zwavel wordt bijvoorbeeld op het dragermateriaal aangebracht door het impregneren of besproeien van het dragermateriaal met een oplossing van de zwavel, door het impregneren van het dragermateriaal met gesmolten zwavel of doôr het sublimeren van zwavel op het dragermateriaal.

Da hoeveelheid zwavel die op het dragermateriaal wordt aangebracht mag niet te hoog zijn, daar anders het actieve zwaveloppervlak per volume-eenheid op het dragermateriaal afneemt.

- 15 Het dragermateriaal bevat bij voorkeur 5-25 gew.% zwavel. Met meer voorkeur 10-20 gew.% zwavel.

De koolwaterstofstroom wordt over een adsorptiekolom geleid, die de elementaire zwavel en het dragermateriaal bevat. De adsorptiekolom kan elke gewenste vorm hebben en elk gewenst volume.

- 20 De druk ligt in het algemeen tussen atmosferische druk en 2,5 MPa. De gekozen druk is afhankelijk van de temperatuur tijdens het overleiden van de koolwaterstofstroom en de druk wordt bij voorkeur zodanig gekozen dat de koolwaterstofstroom gasvormig blijft.

- 25 De temperatuur ligt in het algemeen tussen kamertemperatuur en 100 °C. De temperatuur is maximaal 100°C, daar bij hogere temperaturen sublimatie van zwavel vanuit de adsorptiekolom kan optreden. Dit is ongewenst daar zwavel kan werken als een gifstof voor katalysatoren die worden toegepast om de koolwaterstofstroom te bewerken.

- 30 Door de koolwaterstofstroom over de adsorptiekolom te leiden wordt tenminste 50 vol.% arsine uit deze stroom verwijderd, bij voorkeur wordt tenminste 70 vol.% arsine uit de stroom verwijderd en bij bijzondere voorkeur wordt tenminste 95 vol.% arsine uit de koolwaterstofstroom verwijderd.

De koolwaterstofstroom kan naast arsine ook nog andere verontreinigingen bevatten, zoals zware metalen; in het bijzonder kwik.

- 35 Door de koolwaterstofstroom over de hierboven besproken adsorptiekolom te leiden, kan men tevens kwik verwijderen uit de koolwaterstofstroom.

Bij voorkeur wordt tenminste 75 vol.% kwik uit de koolwaterstofstroom verwijderd; bij bijzondere voorkeur tenminste 90 vol.%.

De uitvinding wordt hierna toegelicht aan de hand van experimenten, zonder zich echter hiertoe te beperken.

5

#### Voorbeelden I-III

De experimenten werden uitgevoerd in een vast-bed opstelling. De adsorbentia werden getest gedurende 7 dagen bij een temperatuur van 30 °C, atmosferische druk en bij een gassnelheid (gas hourly space velocity (GHSV)) van 1700 h<sup>-1</sup>.

10

De voeding bestond uit een koolwaterstofstroom bevattende: 93 vol.% propaan, 3,5 vol.% propaan en 3,5 vol.% methylacetyleen/propadieen (MAPD). De voeding bevatte 250 mg/kg AsH<sub>3</sub> en 2000 mg/kg Hg.

Gedurende het experiment werden monsters genomen van de voeding en van het behandelde gas. De gasmonsters werden geanalyseerd met Inductive Coupled Plasma – Massa Spectrometry (ICP-MS).

15

#### Adsorbentia

- A. Calgon HGR, zwavel op actieve kool; zwavelgehalte 15 gew.%.
- B. Süd Chemie MIS-2, zwavel op actieve kool; zwavelgehalte 15 gew.%
- C. Norit RBHG-3, zwavel op actieve kool; zwavelgehalte ca. 10 gew.%

20

#### Voorbeeld I

Adsorbens	Tijd (uur)	Arsineverwijdering (%)	Kwikverwijdering (%)
A	33	100	100
	49	100	99
	98	100	96
	121	100	89
	143	100	92

Voorbeeld II

Adsorbens	Tijd (uur)	Arsineverwijdering (%)	Kwikverwijdering (%)
B	1	100	98
	32	100	88
	72	100	79
	102	100	79
	125	100	80

Voorbeeld III

Adsorbens	Tijd (uur)	Arsineverwijdering (%)	Kwikverwijdering (%)
C	3	100	100
	22	100	100
	46	100	99
	97	100	92
	148	100	86

### CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwijderen van arsine ( $\text{AsH}_3$ ) uit een koolwaterstofstroom door de koolwaterstofstroom in contact te brengen met een adsorbens, met het kenmerk, dat het adsorbens elementaire zwavel en een dragermateriaal bevat en dat de koolwaterstofstroom een atmosferisch kookpunt heeft lager dan  $0^\circ\text{C}$ .  
5
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de koolwaterstofstroom voornamelijk propaan bevat.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de koolwaterstofstroom voornamelijk etheen bevat.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het dragermateriaal actieve kool is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat 5-25 gew% zwavel op het dragermateriaal aanwezig is.  
15
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat 10-20 gew% zwavel op het dragermateriaal aanwezig is.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat arsine voor tenminste 50 vol% uit de koolwaterstofstroom wordt verwijderd.
- 20 8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat arsine voor tenminste 70 vol% uit de koolwaterstofstroom wordt verwijderd.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat arsine voor tenminste 95 vol% uit de koolwaterstofstroom wordt verwijderd.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat naast arsine ook kwik uit de koolwaterstofstroom wordt verwijderd.  
25